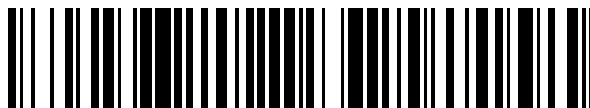


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 694**

21 Número de solicitud: 201731437

51 Int. Cl.:

B01J 23/835 (2006.01)

C01G 3/02 (2006.01)

C01G 19/02 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 49/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.12.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.02.2018

71 Solicitantes:

ARENAS GINÉS, Alvaro Jose (33.3%)

Avda. Carlos de Haya nº 5, 6º

11140 Málaga (Cádiz) ES;

MILLER, Grigory (33.3%) y

ADAMOVICH KOVALCHUK, Valerii (33.3%)

72 Inventor/es:

ARENAS GINÉS, Alvaro Jose;

MILLER, Grigory y

ADAMOVICH KOVALCHUK, Valerii

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ-MOGENA GONZÁLEZ, Iñigo De
Alcantara**

54 Título: **FOTOCATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y MÉTODO PARA LA
OBTENCIÓN DE DICHO FOTOCATALIZADOR**

57 Resumen:

Fotocatalizador para la producción de hidrógeno, que se basa en una combinación de óxidos de cobre, hierro, titanio y estaño, estando el nuevo fotocatalizador representado por la siguiente fórmula (1):

$\text{Cu}_2\text{O}(\text{a})/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SnO}(\text{I})$

donde (a) representa la cantidad de óxido de cobre, ingrediente que actúa como aceptor de electrones, respecto del resto de óxidos, y que tiene un valor de 0,5 a 1% en peso basado en el peso total del compuesto; y método de obtención de dicho fotocatalizador.

ES 2 653 694 A1

**FOTOCATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y MÉTODO
PARA LA OBTENCIÓN DE DICHO FOTOCATALIZADOR**

DESCRIPCIÓN

5

Fotocatalizador para la producción de hidrógeno y método para la obtención de dicho fotocatalizador.

OBJETO DEL INVENTO

10

La presente invención tiene por objeto la descripción de un nuevo fotocatalizador utilizable para la producción y obtención de hidrógeno, compuesto por diferentes óxidos y obtenido a partir de la combinación de diferentes sulfatos metálicos. En el presente documento también se define el método por el cual se obtiene dicho fotocatalizador.

15

El campo de aplicación de la presente invención es el sector industrial relacionado con la producción de fotocatalizadores, más especialmente con fotocatalizadores cuyo objetivo es producir hidrógeno.

20 **ESTADO DE LA TÉCNICA DE LA INVENCION**

Es conocido dentro del sector industrial de la producción de hidrógeno, que su obtención a partir de procesos fotocatalíticos es una de las opciones más prometedoras para obtener hidrógeno a partir de la luz solar. Sin embargo, estudios de revistas especializadas como *Nature*
25 *Chemistry* evidencian que la eficiencia de los fotocatalizadores conocidos para este tipo de sistemas es aún muy baja y económicamente costosa de conseguir.

En este sentido, se conocen fotocatalizadores para la producción de hidrógeno dentro del estado de la técnica, pero todos ellos se basan en una composición y elementos base que difieren del
30 que se describe en la presente invención, y con los que los costes de producción se elevan, y el proceso o método de obtención del mismo no solo difiere, sino que técnicamente y

económicamente es más complejo.

Es conocida la existencia de fotocatalizadores basados en sulfuro de Cadmio (CdS), como por ejemplo lo divulgado en la patente EP1127614 donde el fotocatalizador está representado por la siguiente fórmula:



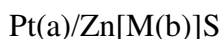
donde m representa un elemento metálico impurificado tal como un acelerador de electrones, y M es un elemento catalizador.

Es conocido también lo divulgado en la patente EP0778793 donde se expone un fotocatalizador para la producción de hidrógeno consistente en un ingrediente catalíticamente activo como el Cesio (Cs) con el que se impregna un soporte $K_4Nb_6O_{17}$ de tal forma que el fotocatalizador está representado por la siguiente fórmula:



Es conocida la existencia de fotocatalizadores para la producción de hidrógeno basados en una mezcla de sulfuro de cinc y sulfuro de molibdeno, tal como se divulga en la patente EP2867169.

Se conoce también fotocatalizadores para la producción de hidrógeno basados en ZnS, tal como se divulga en la patente EP0930939 y que tienen siguiente fórmula:



y donde la generación de hidrógeno se basa en una mezcla del fotocatalizador en un medio acuoso con Na_2S y NaH_2PO_2 .

También relacionado con la presente invención se destaca que la existencia de fotocatalizadores basados únicamente en dióxido de titanio; por ejemplo el fotocatalizador divulgado en el documento EP1713726 donde se hace precipitar dióxido de titanio hidratado a partir de una solución acuosa de oxiclورو de titanio añadiendo a la solución partículas de dióxido de titanio en forma de núcleos cristalinos y en aislar y calcinar el producto resultante de la etapa de precipitación; lo divulgado en el documento EP1681370 donde se prepara un fotocatalizador

basado en TiO_2 en polvo con el objetivo de mejorar la protección para sustratos o capas superficiales sensibles a la capa fotocatalítica; o procedimientos para la obtención de hidrógeno a partir de fotocatalizadores de TiO_2 dopados con Platino como lo divulgado en la patente ES2524492.

5

Habida cuenta de las soluciones y antecedentes existentes en el estado de la técnica, la presente invención describe un nuevo fotocatalizador para la producción de hidrógeno, compuesto por una mezcla de diferentes óxidos y basado en la combinación de sulfatos metálicos, esencialmente de hierro, titanio y estaño, al igual que para la obtención de dicho fotocatalizador se requiere de un método que provoca un rendimiento mejorado respecto de los anteriores, con unos costes y tiempos inferiores, y en el que se emplean componentes con mejores prestaciones ecológicas, lo cual hace que su implantación industrial sea más favorable respecto de los procesos existentes en el estado de la técnica.

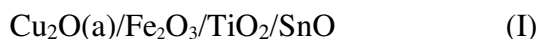
15 DESCRIPCIÓN DEL INVENTO

La presente invención consiste en un nuevo fotocatalizador compuesto por diferentes óxidos y basado en diferentes sulfatos metálicos en combinación, siendo este nuevo fotocatalizador usado para la producción de hidrógeno, dado que la combinación de este en agua líquida bajo la influencia de energía o luz solar genera una reacción que produce hidrógeno.

En este sentido, la presente invención, frente a otros fotocatalizadores conocidos en el estado de la técnica, introduce la posibilidad de basarse en productos más abundantes y menos costosos, lo cual aumenta la rentabilidad del proceso, al igual que se basa en elementos medioambientalmente más beneficiosos, lo cual genera un impacto menor respecto de los conocidos hasta la fecha.

En concreto, el nuevo fotocatalizador para la producción de hidrógeno que se propone en la presente invención tiene una composición representada por la siguiente fórmula (I):

30



Tal como se puede observar, se trata de un compuesto óxido de metal, en concreto de óxidos de cobre, hierro, titanio y estaño; donde el óxido de cobre es un aceptor de electrones, y donde su proporción viene determinada por el valor (a) que corresponde al 0,5-1% en peso basado en el peso total del compuesto

Para obtener el nuevo fotocatalizador, se requiere de un método de obtención que comprende las siguientes etapas:

a) se disuelve en agua destilada los sulfatos metálicos FeSO_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y Sn SO_4 ; donde la proporción en peso sobre el total de la disolución de FeSO_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y Sn SO_4 está comprendida entre:

- FeSO_4 : 60-75%;
- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: 5-20%; y
- Sn SO_4 : 15-30%.

b) se añade una solución concentrada de $\text{Na}(\text{OH})_2$ en la disolución de la etapa a) en una concentración no mayor a la masa total de la disolución de la etapa a);

c) se hace reposar la mezcla resultante de la combinación de las etapas anteriores, y donde el tiempo de reposo se encuentra comprendido entre 6 y 24 horas;

d) se filtra el precipitado obtenido de la etapa c);

e) se hace reposar el resultante obtenido de la etapa d), y donde el tiempo de reposo se encuentra comprendido entre 48 y 120 horas.;

f) se muele y tamiza el resultante obtenido de la etapa e);

g) se añade Cu_2O al resultante de la etapa f); donde el Cu_2O añadido se encuentra comprendido entre 0,5 – 1% respecto del total de la masa obtenida en dicha etapa f).

h) se calienta el producto obtenido en la etapa g) a una temperatura de al menos

400°C;

i) se muele y tamiza el producto obtenido de la etapa h); y

5 j) se obtiene el fotocatalizador con composición $\text{Cu}_2\text{O(a)}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SnO}$

Este nuevo fotocatalizador obtiene su principal ventaja de que requiere para su obtención de unas condiciones cotidianas respecto de temperatura ambiente y/o presión atmosférica, adaptando su producción a unos sencillos medios si se compara con la obtención de cualquier
10 otro fotocatalizador conocido.

A modo de ejemplo, y con mayor detalle respecto de lo previamente indicado, separando los diferentes compuestos base de los que parte la obtención del fotocatalizador, a continuación, se amplia y detalla el método de obtención dicho fotocatalizador, donde:

15

a) se disuelve en agua destilada los sulfatos metálicos FeSO_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y Sn SO_4 ; donde la proporción en peso sobre el total de la disolución del 65% de FeSO_4 , 15% de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y 20% de Sn SO_4 ;

b) se añade una solución concentrada de $\text{Na}(\text{OH})_2$ en la disolución de la etapa a) en
20 una concentración no mayor a la masa total de la disolución de la etapa a);

c) se hace reposar 12 horas la mezcla resultante de la combinación de las etapas anteriores;

d) se filtra el precipitado obtenido de la etapa c);

e) se hace reposar 80 horas el resultante obtenido de la etapa d);

25 f) se muele y tamiza el resultante obtenido de la etapa e);

g) se añade Cu_2O al resultante de la etapa f); donde el Cu_2O añadido es el 0,75% en masa respecto del total de la masa obtenida en dicha etapa f).

h) se calienta el producto obtenido en la etapa g) a una temperatura de 450°C;

i) se muele y tamiza el producto obtenido de la etapa h); y

30 j) se obtiene el fotocatalizador con composición $\text{Cu}_2\text{O(a)}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SnO}$ donde el valor (a) que corresponde al 0,75% en peso basado en el peso total del compuesto.

Para finalizar, se considera que cualquier otra característica, ventaja y tipo de realización de las que previamente se ha descrito queda fácilmente clara para los técnicos normales de este sector industrial después de leer los anteriores argumentos. En este sentido, aunque se han descrito con gran detalle la realización específica del método de obtención del fotocatalizador, se ha
5 tratado de elaborar la descripción desde un sentido amplio y no limitativo, con lo que se pueden realizar leves variaciones y modificaciones sin salirse del alcance de la invención según lo descrito y lo que se reivindica a continuación.

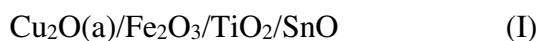
10

15

20

REIVINDICACIONES

1.- Fotocatalizador para la producción de hidrógeno, que se caracteriza por que está basado en una combinación de óxidos de cobre, hierro, titanio y estaño, y está representado en la siguiente
5 fórmula (I):



donde (a) representa la cantidad de óxido de cobre, ingrediente que actúa como aceptor de electrones, respecto del resto de óxidos, y que tiene un valor de 0,5 a 1% en peso basado en el peso total del compuesto.

2.- Método de obtención de un fotocatalizador según las características de la reivindicación 1, que se caracteriza por comprender las siguientes etapas:

a) se disuelve en agua destilada los sulfatos metálicos FeSO_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y Sn SO_4 ;

b) se añade una solución concentrada de NaOH en la disolución de la etapa a) en una
15 concentración no mayor a la masa total de la disolución de la etapa a);

c) se hace reposar la mezcla resultante de la combinación de las etapas anteriores;

d) se filtra el precipitado obtenido de la etapa c);

e) se hace reposar el resultante obtenido de la etapa d);

f) se muele y tamiza el resultante obtenido de la etapa e);

g) se añade Cu_2O al resultante de la etapa f);
20

h) se calienta el producto obtenido en la etapa g) a una temperatura de al menos 400°C ;

i) se muele, tamiza y mezcla el producto obtenido de la etapa h); y

j) se obtiene el fotocatalizador.

3.- Método según la reivindicación 2, que se caracteriza por que en la etapa a) la proporción en peso sobre el total de la disolución de FeSO_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y Sn SO_4 está comprendida entre:

- FeSO_4 : 60-75%;

- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: 5-20%; y

- Sn SO_4 : 15-30%.

4.- Método según la reivindicación 2, que se caracteriza por que en la etapa c) el tiempo de
30

reposo se encuentra comprendido entre 6 y 24 horas.

5.- Método según la reivindicación 2, que se caracteriza por que en la etapa e) el tiempo de reposo se encuentra comprendido entre 48 y 120 horas.

5

6.- Método según la reivindicación 2, que se caracteriza por que en la etapa g) el Cu_2O añadido se encuentra comprendido entre 0,5 – 1% respecto del total de la masa obtenida en la etapa f).

10

15

20



- ②① N.º solicitud: 201731437
②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.12.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2016129432 A1 (OZAKI TAKASHI et al.) 12/05/2016, Párrafos [0072] y [0094].	1-6
X	US 2008280750 A1 (LIU PAO-CHU) 13/11/2008, Ejemplo 3.	1-6
X	WO 2004058634 A2 (HONDA MOTOR CO LTD et al.) 15/07/2004, Página 4, líneas 15 - 27.	1-6
X	WO 2013046228 A1 (COUNCIL SCIENT IND RES et al.) 04/04/2013, Páginas 13 - 14.	1-6
A	AYUELA DÍAZ DEL RÍO, F.J., PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA A ALTA TEMPERATURA A PARTIR DE SULFATOS METÁLICOS, Proyecto Fin de Carrera leído en la Universidad Rey Juan Carlos en el curso académico 2010/2011, 27/06/2013 Recuperado de Internet <URL: http://hdl.handle.net/10115/11712 >. Apartado 4.1.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.01.2018

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/835 (2006.01)

C01G3/02 (2006.01)

C01G19/02 (2006.01)

C01G23/047 (2006.01)

C01G49/06 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, REGISTRY, HCAPLUS